

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-316714
(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.CI. C08F 6/00
B01D 21/01
C08F 2/10
C08F 20/56

(21)Application number : 09-139151 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 15.05.1997 (72)Inventor : SEKI SUSUMU

(54) PRODUCTION OF ACRYLAMIDE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-molecular-weight acrylamide polymer which has been dried at a high temperature without insolubilization by drying a polymer obtained by effecting the aqueous solution polymerization of an acrylamide produced by an enzyme process alone or together with another copolymerizable monomer in a specified concentration range at a specified or higher temperature.

SOLUTION: The aqueous polymerization in a concentration of 10–16 wt.% is effected, and the obtained polymer is dried at 95° C or above to obtain a polymer having a Brookfield viscosity of 2,000 Pa.s or above as measured in a 4 wt.% sodium chloride solution in a polymer concentration of 1 wt.% at 25° C. Acrylamide produced by hydrating acrylonitrile by the catalysis of nitrile hydratase is used. The copolymerizable monomer is exemplified by methacrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (salt), (meth)acrylic acid, ethyl acrylate or vinylpyrrolidone. Thus, a low-production-cost high-polymerization-degree polymer suited for use as an flocculant, a freezability improver, a petroleum recovering agent or the like can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-316714

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 8 F 6/00
 B 0 1 D 21/01
 C 0 8 F 2/10
 20/56

識別記号

F I
 C 0 8 F 6/00
 B 0 1 D 21/01
 C 0 8 F 2/10
 20/56

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-139151

(71)出願人 000003953

日東化学工業株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(22)出願日 平成9年(1997)5月15日

(72)発明者 関 進

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日
東化学工業株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 アクリルアミド系重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、不溶化を伴わずに高温乾燥が可能な高分子量アクリルアミド系ポリマーを得ることを目的とする。

【解決手段】酵素法で製造したアクリルアミドを単独で、又は該アクリルアミドとこれと共に重合可能な他の重合性单量体とを10~60重量%の濃度範囲で水溶液重合させてアクリルアミド系重合体を得、得られたアクリルアミド系重合体を95°C以上で乾燥することを特徴とするアクリルアミド系重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酵素法で製造したアクリルアミドを単独で、又は該アクリルアミドとこれと共に重合可能な他の重合性单量体とを10～60重量%の濃度範囲で水溶液重合させてアクリルアミド系重合体を得、得られたアクリルアミド系重合体を95℃以上で乾燥することを特徴とするアクリルアミド系重合体の製造方法。

【請求項2】アクリルアミド系重合体の1重量%濃度における4重量%食塩水中でのブルックフィールド粘度が25℃において2,000mPa·s以上である請求項1記載の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリルアミド又はそれを主体としてなる单量体からの、高分子量で、しかも水不溶解分の少ないアクリルアミド系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリルアミド系重合体は凝集剤、濾水性向上剤、石油回収剤など多くの用途に利用される有用な重合体である。中でも、凝集剤として利用される場合、水溶解性がよく、しかも、分子量が高ければ高いほど、優れた凝集性能を示し、使用量も削減できるので、水溶解性に優れた高分子量アクリルアミド系重合体が求められている。

【0003】アクリルアミド系重合体を得る方法としては、種々の方法が知られているが、高分子量重合体を得るには一般的に水溶液重合が採用されている。しかし、この方法で得られたアクリルアミド系重合体は、90～40重量%の水を含んだ弾性のゲル体となり、このゲル体を解碎しただけでは大量の水を運んでいるようなもので輸送効率が悪く、又、このゲルの水への溶解速度も遅いため、実際の使用に際しては効率が悪い。

【0004】そのため、重合体から水分を除去した乾燥粉末の状態で、凝集剤等の製品として利用される。含水アクリルアミド系重合体から脱水する方法には、メタノールもしくはアセトン等の溶媒を用いて脱水し、その後乾燥する方法もあるが、多量の溶媒と使用後の溶媒を回収するために多大な設備を必要とするため工業的には採用し難く、熱風等によって加熱乾燥する方法が一般的である。なお、工業的な規模で加熱乾燥する場合、生産性を高めるために乾燥温度を出来るだけ高める必要がある。

【0005】一方、アクリルアミド单量体は通常、高温、高圧の条件下、銅触媒法で製造されており、このようなアクリルアミド单量体を用いたアクリルアミド系重合体では、アクリルアミド中の微量不純物の影響と推察されるが、乾燥温度が高すぎると重合体の一部あるいは全部が不溶化するという現象を示す。この様な現象はアクリルアミド系重合体の分子量が高くなればなるほど顯

著になるため、分子量が1,000万以上の高分子量アクリルアミド系重合体については、従来技術では生産性を犠牲にしても乾燥温度を低く設定せざるを得なかつた。

【0006】これらを改善するために、不溶化防止剤の添加方法が多く提案されている。例えば、エチレントリチオカーボネート、フェノチアジン、チオニコチン酸アミドなどの硫黄化合物を添加する方法（特開平5-230141号公報）、アスコルビン酸誘導体を添加する方法（特開平5-247136号公報）、ピリジンおよびピリジン誘導体を添加する方法（特開平8-208720号公報）等が挙げられる。

【0007】しかしながら、これらの不溶化防止剤を添加して重合する場合であっても、乾燥温度は高々85～90℃であり（上記各公報実施例参照）、これらの乾燥温度は上記の乾燥不溶化防止剤を加えずに重合する方法（例えば、特公昭55-27563号公報）で採用されている乾燥温度（85℃）と大差なく、不溶化防止剤によるポリマーの耐熱性向上効果は僅かであると云わざるを得ない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、不溶化を伴わずに高温乾燥が可能な高分子量アクリルアミド系ポリマーを得ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、原料として使用するアクリルアミドを、従来の銅化合物を触媒として用いる接触水和法（以下、銅触媒法）で製造されたものから酵素法で製造されたものに切り替えると云う、従来技術からは全く予想できない技術思想に基づいた極めて簡便な方法で達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、酵素法で製造したアクリルアミドを単独で、又は該アクリルアミドとこれと共に重合可能な他の重合性单量体とを10～60重量%の濃度範囲で水溶液重合させてアクリルアミド系重合体を得て、得られたアクリルアミド系重合体を95℃以上で乾燥することを特徴とするアクリルアミド系重合体の製造方法に関する。

【0011】重合体の乾燥温度は製造プロセスの生産性を左右する重要な因子である。例えば、含水率16%のアクリルアミド重合体を乾燥温度、70℃、90℃、100℃で乾燥したときの乾燥速度は、70℃の時を1とすると、90℃：1.23倍、100℃：1.54倍になる。同様に、含水率9%の場合の乾燥速度は、70℃の時を1とすると、90℃：2.4倍、100℃：4.0倍となり、乾燥温度を上げることで乾燥時間の大縮短が可能になる。この様に、乾燥速度についての乾燥温度の効果は乾燥終期にポリマーの含水率が低くなつた場合に一層

有効である。すなわち、特に、乾燥終期に乾燥温度を上げることによる生産コスト低減効果は著しいものがある。

【0012】本発明の効果は酵素法により製造されたアクリルアミドの使用によって初めて得られるものであり、従来の銅触媒法によって製造されたアクリルアミド水溶液製品の使用によっては得ることは出来ない。この様な両者の相違は、それぞれのアクリルアミドの製法に基づく何らかの不純物の有無に起因するするものと推察される。即ち、銅触媒法においては高温、高圧で水和反応を行うためアクリロニトリルのアクリルアミドへの水和反応以外にも、アセトンシアヒドリン、 β -ヒドロキシプロピオニアミド等に代表される複数の有機物が副生するのに対して、酵素法では、基質特異性が厳密であるという酵素反応の特性により有機の副生物が極めて少ないために、酵素法によるアクリルアミドの純度が高いことに起因するものと推察される。

【0013】本発明でいう酵素法により製造されたアクリルアミドとは、ニトリルヒドラターゼの触媒作用によりアクリロニトリルを水和して製造されたアクリルアミドを意味する。ニトリルヒドラターゼとは、ニトリル化合物を対応するアミドに変換する酵素であり、例えば、バチルス (*Bacillus*) 属、バクテリジーム (*Bacteridium*) 属、マイクロコッカス (*Micrococcus*) 属、ブレビバクテリウム (*Brevibacterium*) 属【特公昭62-21519号】、コリネバクテリウム (*Corynebacterium*) 属、ノカルディア (*Nocardia*) 属【特公昭56-17918号】、シュードモナス (*Pseudomonas*) 属【特公昭59-37951号】、ミクロバクテリウム (*Microbacterium*) 属【特公平4-4873号】、ロドコッカス (*Rhodococcus*) 属【特公平4-40948号】、ロドコッカス ロドクロウス (*Rhodococcus r. hodochrous*) 種【特公平6-55148号、SU 1731814号】、フザリウム (*Fusarium*) 属【特開昭64-86889号】、アグロバクテリウム (*Agrobacterium*) 属【特開平5-103681号、特開平6-14786号】に属する微生物由來のものが挙げられる。

【0014】ニトリルヒドラターゼの使用形態としては、上記微生物の培養液、培養液から分離した休止菌体又は固定化菌体、あるいは、休止菌体からニトリルヒドラターゼ活性酵素を抽出したもの又はこれを担体に固体化したもの等、何れでもよい。

【0015】アクリロニトリルのアクリルアミドへの水和反応条件は常温、常圧で反応する酵素法の条件に準ずるものであれば、特に制限されない。また、水和反応後のアクリルアミド水溶液をそのまま用いても、濃縮操作によりアクリルアミド濃度を上げてから使用しても差し支えない。

【0016】本発明でいうアクリルアミド系重合体とは、アクリルアミドのホモポリマー、あるいはアクリルアミドとこれと共重合可能な1種以上の不飽和单量体と

の共重合体をいう。

【0017】アクリルアミドと共に重合可能な单量体としては、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、N-メチロールアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド又はその第四級アンモニウム塩、N,N-ジメチルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド誘導体:

【0018】(メタ)アクリル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ステレンスルホン酸等の酸、及びそれらの水溶性塩:エチルアクリレート、メチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、等の(メタ)アクリル酸の低級アクリルエステル誘導体:N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、又はその第四級アンモニウム塩、等の(メタ)アクリル酸のアルキル(メチル又はエチル)アミノアルキル(エチル又はプロピル)エステル又はそれらの第四級アンモニウム誘導体:

【0019】2-ビニルイミダゾリン及び2-ビニルピリミジン又はそれらの第四級アンモニウム誘導体:N-ビニルアセトアミド、酢酸ビニル、ビニルピロリドン等の他、得られる重合体の水溶性を損なわない限り、アクリロニトリル、ステレン等の難水溶性ないし疎水性单量体を使用することが出来る。

【0020】本発明の製造方法において、ホモポリマーの場合は重合にあたっての水溶媒中におけるアクリルアミドの濃度、共重合の場合はアクリルアミドとこれと共に重合可能な单量体との合計の濃度は、通常10~60重量%、より好ましくは20~50重量%の範囲で行われる。10重量%未満では、高分子量のアクリルアミド系重合体が得難く、また60重量%を越えては、アクリルアミド系重合体が重合中に架橋反応を引き起こし、ポリマーの不溶化の原因となるため好ましくない。

【0021】本発明における重合方法は水溶媒中で重合する方法であれば特に制限されることなく、重合温度は10~100°Cの範囲で、好ましくは20~90°Cの範囲で、断熱重合方式あるいはベルト上で除熱しながらシート重合する方式などを必要に応じて採用できる。

【0022】本発明の製造方法において使用される、重合開始剤としては従来より知られている一般的なものが使用可能であり、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキサイド等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、又、ベンゾインエチルエーテル等の光分解型の重合開始剤、更には、上記過酸化物とレドックス反応により開始剤を形成する亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ハイドロスルファイトナトリウム、トリエタノールアミン、硫酸第1鉄等の還元剤も使用することが出来る。これらの重合開始剤は1種類あるいは2種類以上を常法に従って使用することが出来

る。

【0023】得られた重合体はミートショッパーなどの解碎機を用いて解碎した後、95°C以上の温度で乾燥し、更に、常法に従って粉碎器で粉碎して粉末状のポリアクリルアミド系乾燥品を得る。乾燥装置は乾燥温度を95°C以上に設定できるものであれば特に制限はなく、棚段式乾燥機、ベルト乾燥機、回転乾燥機、流動乾燥機、赤外線乾燥機、高周波乾燥機など、適宜使用できる。

【0024】本発明の効果は、重合・乾燥して得られたアクリルアミド系重合体の分子量が、1重量%濃度で4重量%食塩水中に溶解したものをB型粘度計を用いて、No.3ロータを使用し、回転数6rpmの条件下、25°Cで粘度測定した場合、2,000mPa·s以上、更には、3,000mPa·s以上となる高分子量である場合に顕著である。この粘度2,000mPa·sは、アクリルアミド系重合体の分子量約1000万程度に相当する。

【0025】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、部は重量部を示す。

【0026】〔酵素法によるアクリルアミドの製造〕 製造例1

(1) J-1菌株の生体触媒の調製

下記培地に、前記の特公平6-55148号公報記載のロドコッカス ロドクロウス J-1菌株（微工研条寄第1478号）を接種し、30°Cで72時間培養した。得られた菌株を分離し、洗浄した後、常法によりポリアクリルミドゲルで固定化し生体触媒とした。

グルコース	10 g/L
K ₂ HPO ₄	0.5 g/L
KH ₂ PO ₄	0.5 g/L
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5 g/L
イーストエキス	1.0 g/L
ペプトン	7.5 g/L
尿素	7.5 g/L
C _o C _l 2	10 mg/L

(2) アクリルアミド水溶液の調製

J-1菌株の生体触媒をイオン交換水中に懸濁し、攪拌下、pH7、5°Cでアクリロニトリルを逐次添加し、アクリルアミド濃度30%の水溶液を得た。反応終了後、生体触媒を分離してから、0.45ミクロンのフィルターで濾過した後、減圧濃縮し50%アクリルアミド水溶液（試料1）を得た。

【0027】製造例2

(1) B-23菌株の生体触媒の調製

下記培地に、前記の特公昭59-37951号公報記載のシュードモナス クロロラフィス B-23菌株（微工研条寄第187号）を接種し、25°Cで48時間培養した。得られた菌体を分離し、洗浄した後、常法によりポリアクリルアミドゲルで固定化し生体触媒とした。

シュークロス	30 g/L
K ₂ HPO ₄	1.0 g/L
KH ₂ PO ₄	1.0 g/L
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1.0 g/L
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.05 g/L
イーストエキス	1.0 g/L
味液	20 g/L
メタクリルアミド	9.5 g/L

(2) アクリルアミド水溶液の調製

B-23菌株を用いる他は、製造例1と同様な操作を行い、50%アクリルアミド水溶液（試料2）を得た。

【0028】使用したアクリルアミドの種類を総めると以下の通りである。

試料1 〔製造例1による酵素法 50%アクリルアミド水溶液〕

試料2 〔製造例2による酵素法 50%アクリルアミド水溶液〕

比較試料1 〔銅触媒法 50%アクリルアミド水溶液（三井東京化学（株）製）〕

比較試料2 〔銅触媒法 50%アクリルアミド水溶液（三菱化学（株）製）〕

【0029】実施例1

〔重合・乾燥・粉碎〕 試料1のアクリルアミド50重量%水溶液34.8部に98重量%のアクリル酸2部を加えたものを1Lビーカーに秤取した。これにイオン交換水400部を加え、苛性ソーダで中和してからイオン交換水を加えて全体を79.7部にし、液温を10°Cに調整してから、溶液を1Lジュワーブに移した。この溶液を窒素ガスで30分間バージした後、重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩10%水溶液1.5部、ハイドロサルファイトナトリウム0.2%水溶液1部、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.2%水溶液0.5部を添加し重合を開始した。重合は断熱的に進行し、ピーク温度は約74°Cに達した。ピーク温度に達してから30分後、重合体を取り出し、鋏で5cm角に切り、目皿5mmの解碎機（ミートショッパー）で解碎した。解碎したゲルを60°Cで16時間、温風乾燥器にて乾燥したものを目皿2mmのウイレー型粉碎器にて粉碎した。次に、粒径0.15~1.0mmに篩別したポリマーを「60°C乾燥サンプル」とした。

【0030】次に「60°C乾燥サンプル」の耐熱性を調べるために、「60°C乾燥サンプル」を更に、100°C、110°Cで2時間加熱したサンプルをそれぞれ「100°C加熱サンプル」、「110°C加熱サンプル」とした。

【0031】〔粘度測定・不溶解分の測定〕 評価用サンプルを1重量%濃度で4重量%食塩水中に溶解したものをB型粘度計を用いて、No.3ロータを使用し、回転数6rpmの条件下、25°Cで1%塩粘度を測定した。「60°C乾燥サンプル」および「加熱サンプル」の水溶解性

を調べるために、重合体粉末をイオン交換水500g中、0.1重量%に溶解した後、80メッシュの金網で濾過して、金網上に残った不溶解分の重量を測定した。この測定法による、サンプルポリマーの使用可否の目安となる不溶解分量は10g以下である。

【0032】試料2、比較試料1、比較試料2について

使用アクリルアミド	1%塩粘度 (mPa・s)	不溶解分(g)		
		60℃乾燥サンプル	100℃加熱サンプル	110℃加熱サンプル
試料1	3600	0.0(◎)	0.6(◎)	1.4(◎)
試料2	3500	0.0(◎)	0.5(◎)	1.0(◎)
比較試料1	3780	8.2(○)	35(×)	89(×)
比較試料2	3520	180(×)	250(×)	300(×)

(但し、水溶解性の表示……◎：良好、○：合格、×：不良、以下同様)

【0034】表1の結果から、酵素法で製造されたアクリルアミドである試料1及び試料2を用いたポリマーの水溶解性は良好であり、100℃、及び110℃で乾燥したポリマーも良好な水溶性を示すことが分かった。一方、銅触媒法により製造されたアクリルアミドである比較試料1を用いたポリマーの水溶解性は、60℃乾燥では良好であったが、100℃以上で加熱すると不良となつた。更に、同じ銅触媒法によって製造されたアクリルアミドである比較試料2を用いたポリマーの水溶解性は60℃乾燥で既に不良となつた。

【0035】この様に、酵素法では、J-1菌株、B-23菌株と全く異なる種類の菌株を用いて得られたアクリルアミドを原料としたにも拘わらず、得られたポリマーの粘度、水溶解性はいずれも良好であり品質は安定していた。ところが、銅触媒法では、製造メーカーが異なると得られたポリマーの水溶解性は大きく異なつた。これは、同じ銅触媒法でありながら、銅触媒の調製条件の違い、高温、高圧の反応条件の違いのために、比較試料1、2に含まれる副生物の種類、量が微妙に異なることに起因すると推察された。

も、それぞれ試料1で行ったと同様にして重合し、「60℃乾燥サンプル」、「100℃加熱サンプル」、「110℃加熱サンプル」を得て、測定を行つた。それらの測定結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

【0036】実施例2

【重合・乾燥・粉碎】試料1の50重量%のアクリルアミド水溶液を348部と98重量%のアクリル酸2部とを1Lビーカーに秤取した。これにイオン交換水400部を加え、苛性ソーダで中和してから、ほう酸0.8部、連鎖移動剤3,3',3''-ニトリロトリスプロピオニ酸0.075部、イオン交換水を加えて全体を792.8部にした。液温を10℃に調整してから、溶液を1Lジュワー瓶に移した。容器を窒素ガスで30分間バージした後、重合開始剤として、2,2'-アジビス(2-アミジンプロパン)二塩酸塩10%水溶液1.2部、亜硫酸ナトリウム1.0%水溶液2部、過硫酸アンモニウム1.0%水溶液4部を添加し重合を開始した。重合は断熱的に進行し、ピーク温度は約74℃に達した。

【0037】その後の操作は、ポリマー乾燥条件を80℃、95℃、110℃で16時間直接乾燥に変更した以外は実施例1と同様に行い、評価した。試料2、比較試料1、比較試料2についても試料1と同様にして重合、乾燥し評価した。その結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

使用アクリルアミド	1%塩粘度 (mPa・s)(*)	不溶解分(g)		
		80℃乾燥サンプル	90℃乾燥サンプル	100℃乾燥サンプル
試料1	3200	3.5(◎)	4.3(◎)	1.0(○)
比較試料1	3200	1.0(○)	2.2(×)	2.5(×)
比較試料2	3150	6.4(○)	1.1(×)	2.0(×)

(*) : 80℃で乾燥したポリマーについて1%塩粘度を測定した。

【0039】実施例3

試料1の50重量%のアクリルアミド水溶液192部、

イオン交換水8部、連鎖移動剤ニトリロトリスプロピオニ酸アミド0.18部を混合し、0.1規定NaOH水溶液でpH10に調整してから、光開始剤ベンゾインエチルエーテルを1%溶解したメタノール溶液0.5部を

添加した。光を遮断して、この重合溶液を窒素置換した。SUS製バットを重合容器として用い、上部にガラス板を設置し、バス温度 20°Cの水浴上に置き窒素雰囲気下にあるバット容器中に、窒素置換した重合溶液をシート厚さ 5mmとなるように送液し、上方からケミカルランプ（東芝FL-20S-BL）を照射して、光開始シート重合を行った。即ち、光強度 1.0W/m²で 40 分間、光照射して重合した後、更に、光強度 4.0W/m²で 30 分間、光照射した。

【O O 4 0】重合後のゲルは鋸で 2~3 ミリ角に裁断し、60°Cで 16 時間、乾燥した。これをウイレー型粉

碎器で粉碎し、粒径 0.15~1.0mm に篩別したポリマーを「60°C乾燥サンプル」とした。「60°C乾燥サンプル」を更に、100°C、110°Cで 2 時間、加熱したサンプルを「各温度加熱サンプル」とした。粘度測定および不溶解分の測定は実施例 1 に準じて行った。比較試料 1、比較試料 2 についても上記と同様にして光開始シート重合を行い、粘度測定、不溶解分の測定を行った。それらの結果を表 3 に示す。

【O O 4 1】

【表 3】

使用アクリルアミド	1% 塩粘度 (mPa・s) (*)	不溶解分 (g)		
		60°C乾燥サンプル	100°C加熱サンプル	110°C加熱サンプル
試料 1	4400	8 (○)	8 (○)	10 (○)
試料 2	4400	9 (○)	9 (○)	10 (○)
比較試料 1	4300	8.0 (×)	8.5 (×)	9.5 (×)
比較試料 2	4200	3.5 (×)	4.3 (×)	7.1 (×)

(*) : 60°Cで乾燥した「乾燥サンプル」について 1% 塩粘度を測定した。

【O O 4 2】実施例 4

試料 1、比較試料 1、比較試料 2 について、それぞれ連鎖移動剤ニトリロトリスプロピオン酸アミドの添加量を 0.36 部に、光開始剤ベンゾインエチルエーテルを 1% 溶解したメタノール溶液の添加量を 1.0 部に変更し

た以外は実施例 3 と同等にして、重合、乾燥を行い「60°C乾燥サンプル」を得、これらを 120°Cで 2 時間加熱して「120°C加熱サンプル」を得た。これらのサンプルにつき、実施例 1 と同様にして評価を行った。それらの結果を表 4 に示す。

【O O 4 3】

【表 4】

使用アクリルアミド	1% 塩粘度 (mPa・s) (*)	不溶解分 (g)	
		60°C乾燥サンプル	120°C加熱サンプル
試料 1	3670	0 (○)	3.6 (○)
比較試料 1	3720	2 (○)	4.5 (×)
比較試料 2	3660	1 (○)	2.5 (×)

(*) : 60°Cで乾燥した「乾燥サンプル」について 1% 塩粘度を測定した。

【O O 4 4】表 2 に示したように、通常用いられる重合触媒、連鎖移動剤を用いた断熱重合系においても、本発明の酵素法によるアクリルアミドを用いた製法で得られた重合体は従来の銅触媒法によるアクリルアミドを用いて得られた重合体に比べ、特に高温乾燥において、不溶解分が少ないという優れた効果を示す。又、光シート重合においても、特に高重合度のポリマーにおいては従来に比べ高温乾燥のみならず通常の乾燥温度でも顕著な差を示し、通常の比較的高い重合度のポリマーにおいても特に高温乾燥での効果の差は顕著となる。なお、以上の

実施例では J-1 菌株と、B-23 菌株を用いた例を示したが、本発明の詳細な説明において、ニトリルヒドロキサリゼとして記載したいずれの菌株を用いても、同様の効果が得られるものである。

【O O 4 5】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の酵素法によるアクリルアミドを用いた製造法により得られるアクリルアミド系重合体は、高重合度の重合体とし、95°C以上の乾燥を行っても不溶解分の生成が少ないと製造コストの低減を図ることができ、凝集剤、濾水性向上剤、石油回収剤など多くの用途に適した高重合度重合体を得ることができるという優れた特徴を有する。